

L1 ANSWER 2 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1994-336111 [42] WPINDEX

DNN N1994-263990 DNC C1994-152842

TI Solid macromolecular electrolyte type fuel battery - uses positive ion exchange film consisting of per fluoro carbon polymer film with low electrical resistance.

DC A85 L03 X16

PA (ASAG) ASAHI GLASS CO LTD

CYC 1

PI JP 06260184 A 19940916 (199442)* 3p H01M008-02 <--

ADT JP 06260184 A JP 1993-67646 19930303

PRAI JP 1993-67646 19930303

IC ICM H01M008-02

ICS H01M008-10

AB JP 06260184 A UPAB: 19941212

The solid macro molecular electrolyte type fuel battery uses the positive ion exchange film which consists of a perfluoro carbon polymer having a sulphonic acid group, as the solid electrolyte. This has very low electrical resistance value. The resistivity of the positive ion exchange film is 5-11 ohm cm.

USE/ADVANTAGE - For use as power source for vehicles. Provides efficient fuel battery. Operates at low temp. Enhances power density. Enables miniaturisation of battery.

Dwg.1/1

FS CPI EPI

FA AB

MC CPI: A04-E10D; A12-E06; L03-E04

EPI: X16-C01; X16-F02

English translation of JP, 06-260184, A, claims 1-3, [0011]
and [0012]

Claim 1: A solid polyelectrolyte type fuel battery using a positive ion exchange film which consist of a perfluorocarbon polymer having sulphonic acid groups as the solid polyelectrolyte type, characterized in that said positive ion exchange film has an AC resistance of 5 to 11 Ω cm.

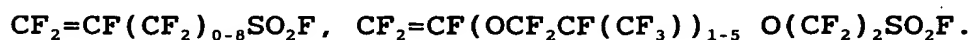
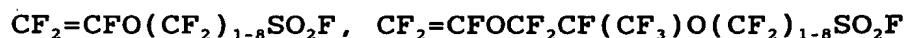
Claim 2: The solid polyelectrolyte type fuel battery according to claim 1 wherein the positive ion exchange film has a thickness of 30 to 300 μ m.

Claim 3: The solid polyelectrolyte type fuel battery according to claim 1 or 2 wherein the perfluorocarbon polymer consists of a copolymer of $\boxed{\text{CF}_2=\text{CF}_2}$ and $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_q-(\text{CF}_2)_n-\text{A}$ (wherein $m=0-3$, $n=0-12$, $q=0$ or 1 , $X=\text{F}$ or CF_3 , $\text{A}=\text{a sulphonic acid-type functional group}$).

[0011] A copolymer of tetrafluoroethylene and a fluorovinyl compound represented by $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_q-(\text{CF}_2)_n-\text{A}$ (wherein $m=0-3$, $n=0-12$, $q=0$ or 1 , $X=\text{F}$ or CF_3 , $\text{A}=\text{a sulphonic acid-type functional group}$) is preferably adopted as a perfluorocarbon polymer used according to the invention. Preferable examples of the perfluorovinyl compound include compounds shown in formula 1.

[0012]

[Formula 1]



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-260184

(43)公開日 平成6年(1994)9月16日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 8/02
8/10

識別記号

E 8821-4K
8821-4K

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平5-67646

(22)出願日 平成5年(1993)3月3日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 田村 正之

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 寛方 清成

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 三宅 晴久

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57)【要約】

【目的】低い電気抵抗を有する固体高分子電解質を用いた高性能の燃料電池を提供する。

【構成】5～11Ωcmの交流比抵抗値を有するパーフルオロカーボン重合体フィルムからなる陽イオン交換膜を固体電解質とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を固体高分子電解質型とする燃料電池において、上記陽イオン交換膜が5～11Ωcmの交流比抵抗値を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】陽イオン交換膜の膜厚が30～300μmである請求項1の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】パーフルオロカーボン重合体が $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ と $\text{CF}_2 = \text{CF} - (\text{OCF}_2 \text{CFX})_m - \text{O}q - (\text{CF}_2)_n - \text{A}$ （式中 $m=0\sim3$ 、 $n=0\sim12$ 、 $q=0$ 又は1、 $X=\text{F}$ 又は CF_3 、 A =スルホン酸型官能基）との共重合体からなる請求項1又は2の固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は固体高分子電解質型燃料電池に関する。

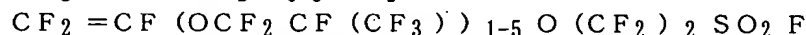
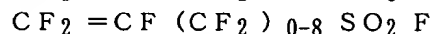
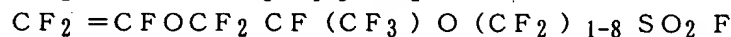
【0002】

【従来の技術】近年プロトン伝導性の高分子膜を電解質として用いる燃料電池（固体高分子電解質型燃料電池）の研究が進んでいる。固体高分子電解質型燃料電池は、低温で作動し出力密度が高く小型化が可能であるという特徴を有し、車載用電源等の用途に対し有力視されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記用途に用いられる高分子膜は、通常厚さ100～200μmのプロトン伝導性イオン交換膜が用いられ、特にスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜が基本特性に優れ、広く検討されている。しかし、現在提案されている陽イオン交換膜の電気抵抗は、より高出力密度の電池を得る観点から必ずしも十分に低いとはいえない。

【0004】陽イオン交換膜の電気抵抗を低減する方法にはスルホン酸基濃度の増加と膜厚の低減があるが、スルホン酸基濃度の著しい増加は膜の機械的強度を低下させたり、長期運転において膜がクリープしやすくなり耐久性を低下させるなどの問題が生じる。一方膜厚の低減は膜の機械的強度を低下させたり、更にガス拡散電極との接合等の加工性・取扱い性を低下させるなどの問題が生じる。かくして、電気抵抗が低くかつ機械的強度が高い陽イオン交換膜の開発が望まれていた。



【0013】なお、フルオロカーボン重合体を構成するモノマーである上記テトラフルオロエチレンの代わりにヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレ

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の問点を解決すべくなされたものであり、スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体の陽イオン交換膜を固体高分子電解質とする燃料電池において、陽イオン交換膜が5～11Ωcmの交流比抵抗値を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池を提供するものである。

【0006】本発明で陽イオン交換膜の交流比抵抗値は、1Mの硫酸水溶液中に25℃で24時間浸漬した陽イオン交換膜（イオン交換基は酸型）について測定したものであり、数1のように算出される。

【0007】

【数1】交流比抵抗値（Ωcm）＝抵抗（Ω）×膜有効面積（cm²）÷膜厚（cm）

【0008】本発明で陽イオン交換膜の交流比抵抗値が上記上限値より大きい場合には膜抵抗が上昇し、電池の出力が低下し、一方下限値より小さい場合には膜強度及び膜取扱い性が低下するため好ましくない。なかでも交流比抵抗値は、6～10Ωcmが特に好ましい。

【0009】本発明で陽イオン交換膜の交流比抵抗値を上記範囲にせしめる方法としては、イオン交換基を導入する加水分解処理において、膜の膨潤度を50～90重量%にすることや、陽イオン交換膜を純水中で煮沸、あるいは加圧、加温することにより膨潤度を65～110重量%にすることなどが好ましく採用できる。

【0010】パーフルオロカーボン重合体の陽イオン交換膜は、好ましくは単層のフィルムからなるが、その厚みは30～300μm、さらには50～250μmであるようにするのが好ましい。上記下限値より小さい場合には、膜強度及び電極接合等における取扱い性が低下し、一方上限値より大きい場合には膜抵抗が上昇し、電池の出力が低下するため好ましくない。

【0011】本発明に用いられるスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体としては、テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2 = \text{CF} - (\text{OCF}_2 \text{CFX})_m - \text{O}q - (\text{CF}_2)_n - \text{A}$ （式中 $m=0\sim3$ 、 $n=0\sim12$ 、 $q=0$ 又は1、 $X=\text{F}$ 又は CF_3 、 A =スルホン酸型官能基）で表されるフルオロビニル化合物との共重合体が好ましく採用できる。上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、化1に示す化合物などが挙げられる。

【0012】

【化1】

ン、パーフルオロアルコキシビニルエーテルのようなパーフルオロオレフィンを用いることもできる。

【0014】上記パーフルオロカーボン重合体フィルム

からなる陽イオン交換膜は、フィブリル状、織布状、又は不織布状のパーフルオロカーボン重合体で補強することもできる。

【0015】本発明の、陽イオン交換膜は通常の既知の手法にしたがってその表面にガス拡散電極を密着させ、次いで集電体を取り付け、燃料電池として組み立てられる。ガス拡散電極は、通常白金触媒微粒子を担持させた導電性のカーボンブラック粉末をポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などの疎水性樹脂結着材で保持させた多孔質体のシートよりなるが、該多孔質体がスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体や該重合体で被覆された微粒子を含んでいてもよい。ガス拡散電極とスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体とは加熱プレス法等により密着される。集電体は燃料ガス又は酸化剤ガスの通路となる溝が形成された導電性カーボン板等が用いられる。

【0016】

【実施例】特開平2-88645号公報に記載されている方法に準拠し、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ と $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CFCF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ との共重合体からなるイオン交換容量1.1ミリ当量/g乾燥樹脂を220℃で押し出し製膜し、厚さ100 μm のフィルムを得た。

【0017】上記の共重合体フィルムを、ジメチルスルホキシド30重量%、苛性カリ15重量%との混合水溶液中で加水分解を行い、水洗した後1Nの塩酸中に浸漬した。次に膜を水洗し、膜の四辺を専用治具で拘束した後60℃、1時間乾燥し陽イオン交換膜を製造した。この陽イオン交換膜の交流比抵抗値を測定したところ、8 Ωcm であった。

【0018】この陽イオン交換膜を用いた燃料電池特性を評価した。すなわち、白金触媒微粒子を担持させたカーボンブラック粉末にPTFEを混入し、ロールプレス

を用いて厚さ250 μm のシート状のガス拡散電極を作製した。上記2枚のガス拡散電極の間に上記陽イオン交換膜を挿入し平板熱プレス機を用いて積層することにより膜電極接合体を作製した。膜電極接合体の白金触媒量は膜面積1 cm^2 当たり1mgであった。

【0019】次に、膜電極接合体をチタン製の集電体、PTFE製のガス供給室、ヒーターの順番で両側からはさみ、有効膜面積9 cm^2 の燃料電池を組み上げたセルの温度を80℃に保ち、正極に酸素、負極に水素をそれぞれ5気圧で供給したときの電流密度に対する端子電圧を測定したところ、電流密度1A/ cm^2 でセル電圧0.65Vであった。

【0020】

【比較例】特開平2-88645号公報に記載されている方法に準拠し、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ と $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CFCF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ との共重合体からなるイオン交換容量1.0ミリ当量/g乾燥樹脂を220℃で押し出し製膜し、厚さ100 μm のフィルムを得た。これに実施例と同様な処理を施し、陽イオン交換膜を製造した。この膜の交流比抵抗値は12.6 Ωcm であった。

【0021】実施例と同様な方法により燃料電池を組み上げた後、同様な条件下で電流密度に対する端子電圧を測定したところ電流密度1A/ cm^2 でセル電圧0.60Vであった。

【0022】上記の結果からわかるように、実施例の陽イオン交換膜は比較例の膜に比べ、燃料電池を組み上げたときのエネルギー損失が小さい。

【0023】

【発明の効果】従来膜にない低い電気抵抗を有する陽イオン交換膜を固体高分子電解質とすることにより、高性能の固体高分子電解質型燃料電池が得られる。